

УДК: 531.1+535.243+543.42+543.436+543.8+549.92+
+661.185.1+661.717.5+661.727.1

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СМЕШАННОГО УРАН – ПЛУТОНИЕВОВОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДАМИ

****В.И.Астафуров, *Е.Ю.Репина, *С.И.Ровный**

*** ПО "Маяк"**

456780, Озерск, пр.Ленина, 31

**** АО "Институт аналитических исследований"**

123160, Москва, Рогова, 5 А

Приведены результаты исследований превращений органических веществ при получении смешанного ядерного топлива методами гелирования. Предложены универсальные избирательные методики определения мочевины и формальдегида независимо от форм их существования, полиакриламида в растворах сложного химического состава, объектах окружающей среды. Представлены балансы по органическим соединениям, подлежащим контролю, для обеспечения химической и экологической безопасности при получении микросфер золь-гель методами.

Астафуров Владимир Иванович – заведующий лабораторией Всероссийского научно – исследовательского института неорганических материалов им. А.А. Бочвара, кандидат химических наук.

Область научных интересов: радиохимия, аналитическая химия.

Автор 60 публикаций.

Репина Елена Юрьевна – инженер II категории центральной заводской лаборатории – опытно-научно-исследовательской станции ПО "Маяк".

Область научных интересов: аналитический контроль радиохимического производства.

Автор 3 публикаций.

Ровный Сергей Иванович - начальник центральной заводской лаборатории опытно-научно-исследовательской станции ПО "Маяк", кандидат химических наук.

Область научных интересов: прикладная радиохимия.

Автор более 100 публикаций

В последние годы в странах, являющихся основными производителями ядерных материалов, проводятся широкие исследования в области разработки "непылящих" технологий получения микросферического ядерного топлива методами гелирования.

Использование таких технологий позволяет существенно снизить уровни загрязнения воздуха производственных цехов и окружающей среды радиоактивными высокотоксичными аэрозолями, что можно расценивать как значительное продвижение в решении проблем повышения радиационной и экологической безопасности производства уран-плутониевого топлива (МОХ-топлива).

Разработанные в России "непылящие" технологии получения МОХ-топлива с использованием методов внутреннего и внешнего гелирования получили название соответственно "Жемчуг" и "Гранат".

В этих технологиях используются органические соединения: уротропин, мочевина, полиакриламид (ПАА), которые оказывают влияние на химическое состояние и поведение радиоактив-

ных элементов в технологическом процессе. Для оценки химической и экологической безопасности технологий получения микросферического ядерного топлива методами гелирования необходим контроль технологических растворов и объектов окружающей среды за содержанием не только радиоактивных элементов, но и токсичных органических веществ, используемых и образующихся по ходу технологического процесса. Определению и распределению неорганических компонентов, применяемых в технологиях гелирования, традиционно уделяется большое внимание. Что касается органических веществ, вопросы, связанные с их аналитическим контролем и поведением в технологических растворах, до настоящего времени изучены не были.

Одним из этапов технологии внутреннего гелирования является добавление к кислому раствору солей металлов уротропина, при гидролизе которого выделяются ионы аммония, осаждающие гель ионов металлов. Другим продуктом гидролиза уротропина является формальдегид, который взаимодействует с мочевиной с образованием метилол- и диметололмочевины (ДММ). В кислой среде метилольные соединения отщепляют воду и превращаются в метилен- и диметиленмочевину, полимеризующиеся с образованием мочевино-формальдегидных смол (МФС). Вследствие большого разнообразия получающихся продуктов и сложной динамики изменения их концентраций определение индивидуальных соединений в данной системе является чрезвычайно трудной задачей.

Авторами [1, 2] разработан комплекс методик определения свободной мочевины, ДММ и связанной мочевины в составе продуктов ее конденсации с формальдегидом в исходной смеси мочевины, уротропина и нитратов металлов, растворе мочевины, уротропина и продуктов их превращений в дисперсионной среде, аммиачном растворе после промывки готовых микросфер и азотно-кислом растворе после отмывки оборудования от исходной смеси. Анализ проводят без отделения от ионов U(VI), Pu(IV), Fe(III), Cr(III), Ni(II), присутствующих в растворах в качестве основы или примеси.

Содержание свободной мочевины определяют спектрофотометрическим методом, основанным на образовании окрашенного соединения при взаимодействии мочевины с пара-диметиламинобензальдегидом (ДАБ). Мешающее влияние гидразина, обусловленное образованием интенсивно окрашенных гидразонов, устраняют его окислением перманганатом калия.

Содержание ДММ в растворах определяют косвенным методом. Показано, что реакция образования ДММ в кислой среде обратима. Нагреванием раствора ДММ с ДАБ удается количественно сместить равновесие реакции образования ДММ в сторону исходных продуктов. Выделяющуюся мочевины определяют спектрофотометрическим методом.

Для определения общего содержания свободной и связанной мочевины проводят ее выделение из продуктов конденсации с формальдегидом нагреванием раствора в присутствии азотной кислоты и перманганата калия. В выбранных условиях достигается полнота окисления формальдегида, и равновесие реакции образования МФС сдвигается в сторону исходного продукта – мочевины, которая в этих условиях не окисляется. Ее содержание определяют спектрофотометрическим методом.

Содержание формальдегида определяют оксиметрическим титрованием или фотометрическим методом по светопоглощению основания Шиффа, получающегося при взаимодействии формальдегида с диазосоединением, образующимся в результате окисления фенилгидразина феррицианидом калия. Из МФС формальдегид выделяют отгонкой в присутствии фосфорной кислоты. Содержание уротропина определяют косвенным методом по формальдегиду.

Разработанные методики позволили изучить кинетику разрушения уротропина и формирования МФС в азотнокислой среде, получить данные о распределении органических соединений в технологической цепочке и оценить их возможное влияние на технологический процесс в целом, свести полный баланс по органическим соединениям, используемым и образующимся при производстве микросферического ядерного топлива методом внутреннего гелирования.

Представленные в табл. 1 и 2 результаты свидетельствуют о достоверности результатов, полученных с использованием разработанных методик, и об отсутствии значимого перехода органических соединений в газовую фазу.

При производстве микросферического ядерного топлива методом внешнего гелирования в технологическом процессе используется ПАА. Полимер, содержащийся в жидких отходах, является серьезным препятствием для их регенерации.

Технология подготовки подобных растворов к дальнейшей переработке, исключая образование суспензий, основана на нагревании ПАА в азотной кислоте и предполагает его разрушение.

Таблица 1

Распределение общего содержания формальдегида и мочевины в растворах

№ п/п	Раствор	Содержание в растворе (% от введенного количества)	
		Мочевина и продукты ее превращений	Формальдегид и продукты его превращений
1	Аммиачный раствор после промывки микросфер	90,0	87,0
2	Раствор, полученный после завершения процесса и отмывки оборудования от остатков исходных реагентов	1,0	1,0
3	Раствор мочевины, уротропина и продуктов их превращений в дисперсионной среде	1,8	8,0
4	Растворенные микросферы	7,0	4,0

Таблица 2

Распределение мочевины, формальдегида и продуктов их превращений в технологических растворах

Раствор (табл. 1)	Содержание в растворе (% от общего содержания в растворе по результатам анализов)					
	Мочевина			Формальдегид в составе уротропина	Свободный формальдегид	Формальдегид в составе ДММ и смол
	свободная	в составе ДММ	в составе смол			
1	94	6	0	69	23	8
2	64	36	0	0	77	23
3	100	0	0	92	8	0

Аналитический контроль содержания ПАА, изучение его превращений, идентификация и рассмотрение возможного влияния образующихся продуктов на ход процесса, экологическую и пожарную безопасность переработки отходов представляют собой важные технологические задачи.

Использование для определения ПАА в технологических растворах известных методик невозможно из-за их низкой точности, мешающего влияния ионов металлов и применения в анализе стадии нагревания, что нежелательно при работе с радиоактивными растворами. Для осуществления такого контроля разработана методика турбидиметрического определения ПАА [3].

Методика основана на турбидиметрическом определении концентрации ПАА путем измерения оптической плотности суспензии, образующейся в результате гидролиза ПАА в солянокислой среде при комнатной температуре в присутствии перманганата калия, ускоряющего процесс формирования суспензии ПАА. Поверхностно-активные свойства ПАА способствуют образованию устойчивой и воспроизводимой суспензии в правильно выбранных условиях, обеспечивая хорошую воспроизводимость турбидиметрического метода применительно к растворам сложного химического состава. При содержании ПАА в анализируемом объеме 160, 800 и 1180 мкг относительно

ное стандартное отклонение результатов определения составило соответственно 0,06; 0,02 и 0,02.

По данным серии экспериментов с различными вариантами получения микросфер методом внешнего гелирования изучено распределение ПАА [3]. Установлено, что при нормальном ходе технологического процесса 99 % ПАА соосажаются с гидроксидами урана и плутония.

Методом ИК-спектроскопии осуществлена идентификация веществ, образующихся при разрушении ПАА. Изучение деструкции ПАА при нагревании его растворов с азотной кислотой позволило установить, что легковоспламеняющиеся и токсичные вещества (акрилонитрил и акриловая кислота) не образуются.

Методика определения ПАА в технологических растворах с перманганатом калия внедрена и применялась на установке "Гранат", где было наработано смешанного ядерного топлива более 30 ТВС для реакторов БН-350 и БН-600.

Разработанная методика применена также для определения содержания ПАА в сбросных, сточных, питьевых водах и объектах окружающей среды после концентрирования ПАА, например, упариванием [3].

Выводы

- разработаны методики определения содержания мочевины, уротропина, формальдегида,

продуктов их превращений и ПАА в технологических растворах получения микросферического ядерного топлива:

- оценена химическая, пожарная и экологическая безопасность процессов гелирования, обеспечен контроль окружающей среды по формальдегиду, ПАА;

- разработанные методики проверены на действующих установках ПО "Маяк" и могут быть рекомендованы для использования в других отраслях промышленности, в том числе для контроля сбросных растворов и мониторинга окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ровный С.И., Астафуров В.И., Репина Е.Ю. Применение органических реагентов в аналитическом контроле органических веществ, используемых и образующихся при производстве ядерного топлива для АЭС// 7-я Всероссийская конференция "Органические реагенты в аналитической химии": Тез. докл. Саратов, 1999. С.180.
2. Ровный С.И., Астафуров В.И., Репина Е.Ю. Спектрофотометрическое определение мочевины и продуктов ее превращений в растворах производства микросферического ядерного топлива с использо-

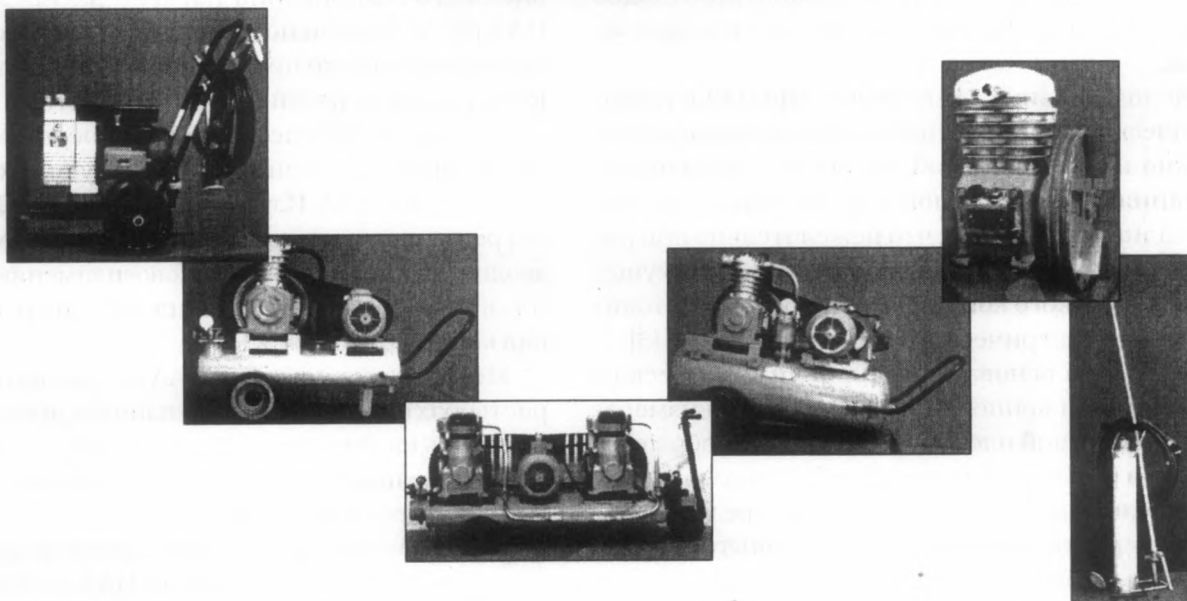
ванием диметиламинобензальдегида// 7-я Всероссийская конференция "Органические реагенты в аналитической химии": Тез. докл. Саратов, 1999. С.181.

3. Ровный С.И., Астафуров В.И., Репина Е.Ю. Турбидиметрическое определение полиакриламида в технологических растворах производства микросферического ядерного топлива, сточных водах и объектах окружающей среды// 7-я Всероссийская конференция "Органические реагенты в аналитической химии": Тез. докл. Саратов, 1999. С.179.

* * * * *

КОМПРЕССОРНАЯ ТЕХНИКА

со склада в Заречном.



НПО "Аналитика и контроль"

624051, Свердловская обл., г. Заречный, ул. Мира 35, оф.104 - 110.

тел./факс (34377) 7-41-02, 3-98-15

e-mail: analitics@uralnet.ru